VELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro TELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: C23G 1/36

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/26440

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

11. Mai 2000 (11.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE99/03474

- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. November 1999 (02.11.99)
- (30) Prioritätsdaten:

198 50 530.2

3. November 1998 (03.11.98) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EILEN-BURGER ELEKTROLYSE- UND UMWELTTECHNIK GMBH [DE/DE]; Ziegelstrasse 2, D-04838 Eilenburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Wolfgang [DE/DE]; Hainbuchenweg 19, D-04838 Eilenburg (DE). WILDNER, Knut [DE/DE]; Grosse Mauerstrasse 3, D-04838 Eilenburg (DE). MATSCHINER, Hermann [DE/DE]; Schleiermacherstrasse 8, D-06114 Halle (DE). PRIGGEMEYER, Stefan [DE/DE]; Wilhelm-Wess-Strasse 37, D-49134 Osnabrück (DE). HARNISCHMACHER, Werner [DE/DE]; Haunhorstweg 59, D-49078 Osnabrück (DE). RÖHRIG, Peter [DE/DE]; Lohner Hof 23, D-49088 Osnabrück (DE).
- (74) Anwalt: SCHINKE, Herbert; Postfach 11 11, D-06234 Leuna (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: CIRCULAR METHOD FOR PICKLING COPPER AND COPPER ALLOYS
- (54) Bezeichnung: KREISLAUFVERFAHREN ZUM BEIZEN VON KUPFER UND KUPFERLEGIERUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a circular method for pickling copper and copper alloys. So far it has not been possible to pickle copper and copper alloys of different compositions with one pickling solution having the same basic composition. According to the inventive method, a sulfuric ferric sulfate solution with or without peroxodisulfate is used to pickle copper or copper alloys. The spent pickling solution is regenerated in one or more regeneration electrolytic cells which are partitioned by ion exchanger membranes or porous diaphragms. The dissolved copper is cathodically deposited and the ferric sulfate is anodically reoxidized, whereby optionally peroxodisulfate is formed. The regenerated pickling solution enriched with oxidizing agent is fed again to the pickling solution to adjust a predetermined redox potential. The method is suitable for the surface treatment of semi-finished copper and copper-alloy products and articles for removing oxide films and for activating the surface before a surface refinement by electroplating is carried out.

(57) Zusammenfassung

Bisher war es nicht möglich, die Beize von Kupfer sowie unterschiedlichen zusammengesetzten Kupferlegierungen mit einer Beizlösung gleicher Grundzusammensetzung durchzuführen. Für die Beize von Kupfer und Kupferlegierungen wird eine schwefelsaure Eisen-III-sulfat-Lösung mit oder ohne Peroxodisulfat eingesetzt, die verbrauchte Beizlösung in einer oder in mehreren, durch Ionenaustauschermembranen oder porösen Diaphragmen geteilten Regenerations-Elektrolysezellen regeneriert, wobei kathodisch das eingelöste Kupfer abgeschieden und anodisch Eisen-III-sulfat reoxidiert und gegebenenfalls Peroxodisulfat gebildet wird, und die so mit Oxidationsmittel angereicherte regenerierte Beizlösung dem Beizbad zur Einstellung eines vorgegebenen Redoxpotentials wieder zugeführt wird. Das Verfahren eignet sich zur Oberflächenbehandlung von Halbzeugen und Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen zur Entfernung von Oxidschichten sowie zur Aktivierung der Oberfläche vor einer galvanotechnischen Oberflächenveredelung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
ΛM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	18	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
RR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UJ	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
C:M	Kamerun		Korea	PL	Polen	211	Zimoabwe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		•
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/26440



09/830617 JC18 Rec'd PCT/PTO 2 7 APR 2001 PCT/DE99/03474

Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Halbzeugen und Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen zur Entfernung von Oxidschichten nach einer thermischen Behandlung sowie zur Aktivierung der Oberfläche vor einer galvanotechnischen Oberflächenveredlung, nachfolgend zusammenfassend als Beizen bezeichnet. Die sehr unterschiedlich zusammengesetzten Kupferlegierungen erfordern meist auch unterschiedliche Beizverfahren, um optimale Oberflächenbeschaffenheiten zu erreichen. Üblich sind Beizen auf Basis verdünnter Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure mit Zusatz von Oxidationsmitteln wie Salpetersäure, Chromsäure, Wasserstoffperoxid, Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat. Die Entsorgung verbrauchter Beizbäder bereitet vor allen Dingen dort Probleme, wo umweltbelastende Verbindungen für die Beize verwendet werden, wie z. B. Chromsäure, oder wo solche während des Beizprozesses gebildet werden wie z. B. Nitrit und NOx bei der Verwendung von Salpetersäure. Auch stellen solche Beizchemikalien, wie Chromsäure, Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat einen erheblichen Kostenfaktor dar und können auch aus diesem Grunde nur für spezielle Anwendungen eingesetzt werden.

Um Umweltbelastungen zu verhindem und/oder die Aufwendungen für die Beizchemikalien und die umweltgerechte Entsorgung der verbrauchten Beizlösungen zu minimieren, werden heute insbesondere solche Beizverfahren bevorzugt, die auf die Verwendung toxischer Chemikalien gänzlich verzichten und die möglichst eine teilweise oder vollständige Kreislaufschließung bei Rückgewinnung der eingelösten Metalle und/oder Regenerierung des Beizmittels ermöglichen. Bevorzugt werden deshalb Verfahren auf Basis von Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid eingesetzt, da sich das Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel unter Bildung von Wasser und Sauerstoff zersetzt und das Kupfer bei Rückbildung der Schwefelsäure elektrochemisch rückgewonnen werden kann. Jedoch liefert dieses Verfahren nicht bei allen Kupferwerkstoffen ausreichende Beizergebnisse (z. B. bei Kupfer-Nickel-Legierungen). Auch ist bei Verwendung von Wasserstoffperoxidzusätzen die Gefahr einer spontanen Zersetzung nicht völlig auszuschließen und eine vollständige Kreislaufschließung ist auch deshalb nicht möglich, weil das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht rückgebildet werden kann und ständig ersetzt werden muß.

Ein bekanntes Verfahren, welches die vollständige Kreislaufschließung ermöglicht, ist das Peroxodisulfat-Recycling-Verfahren unter Verwendung schwefelsaurer Beizlösungen, die als Oxidationsmittel Peroxodisulfate enthalten (Metalloberfläche 50 (1996) 273). Die Regenerierung der verbrauchten Beizlösung erfolgt in Regenerations-Elektrolysezellen in der Weise, daß zunächst durch kathodische Behandlung das restliche Peroxosulfat reduziert sowie das eingelöste Kupfer als Metall rückgewonnen und danach durch anodische Behandlung an Anoden aus glattem Platin das Peroxodisulfat rückgebildet wird. In verschiedenen Verfahrensvarianten kann das eingelöste Kupfer ganz oder teilweise in einer vorgeschalteten ungeteilten Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle in kompakter Form abgeschieden oder direkt in den Kathodenräumen der durch Kationenaustauschermembranen geteilten Peroxodisulfat-Regenerations-Elektrolysezellen, wie sie z. B. in der DE 44 19 683 beschrieben sind, abgeschieden und rückgewonnen werden. Dabei kann das eingelöste Kupfer ganz oder teilweise direkt in den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Eektrolysezelle in Form von Metallpulver abgeschieden werden und mit dem umlaufenden Katholyten, unterstützt durch periodische Spülprozesse, über eine Trennvorrichtung ausgetragen werden.

Die elektrochemischen Bildungsbedingungen für die Peroxodisulfate erfordern zur Erreichung ausreichend großer Stromausbeuten die Verwendung von Anoden aus glattem Platin, die Elektrolyse mit hohen anodischen Stromdichten, die Einhaltung eines hohen Gesamtsulfatgehaltes in der Kreislauflösung sowie einen Zusatz von potentialerhöhenden Verbindungen, z. B. von Thiocyanaten. Das als Oxidations- und Beizmittel früher häufig verwendete Ammoniumperoxodisulfat wird heute aus Umweltgründen vorwiegend durch das Natriumperoxodisulfat ersetzt. Es wurde auch bereits vorgeschlagen, dieses ganz oder teilweise durch die Peroxodisulfate der eingelösten Metalle, z. B. der Legierungsbestandteile Zink oder Nickel zu ersetzen.

Diese Recycling-Beizverfahren auf der Grundlage von elektrochemisch regenerierten Peroxodisulfaten haben jedoch den Nachteil, daß das Peroxodisulfat während des Beizprozesses ganz oder teilweise zum Peroxomonosulfat hydrolysiert. In der erschöpften Beizlösung liegt deshalb Peroxomonosulfat vor. Dieses muß vor der anodischen Reoxidation des Peroxodisulfats durch kathodische Behandlung vollständig entfernt werden, da es durch Depolarisation der Anode die Stromausbeute stark reduzieren würde. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der Beizprozeß relativ hohe Peroxodisulfatgehalte in der Beizlösung und erhöhte Beiztemperaturen erfordert, verbunden mit hohen Verlusten und damit auch mit einer verschlechterten Wirtschaftlichkeit. Das wirkt sich besonders ungünstig aus, wenn beim Beizprozeß große Volumina der Beizlösung erforderlich sind und wenn die Zersetzung durch die Anwesenheit von katalytisch wirkenden Metallverbindungen bzw. Metallschlämmen zusätzlich beschleunigt wird.

Schließlich lassen sich bei der Peroxodisulfatbeize einer Reihe von Kupferlegierungen nur unzureichende Oberflächengüten erreichen. Dies betrifft vor allen Dingen Tellur und Schwefel als Legierungsbestandteile enthaltende Kupferwerkstoffe, bei denen es während des Beizvorganges zur Ausbildung von Belägen aus amorphem Tellur bzw. von Schwefel kommt. Wenn überhaupt, lassen sich diese Beläge nur mit einer aufwendigen mechanischen Nachbehandlung ausreichend entfernen.

Ein weiterer Nachteil ergibt sich daraus, daß es bei gleicher Grundzusammensetzung der Peroxodisulfat-Beizlösung nur durch Variation des Peroxodisulfatgehaltes nicht möglich ist, das gesamte Sortiment von Werkstoffen aus Kupfer und unterschiedlich zusammengesetzten Kupferlegierungen in einem Beizbad mit gleichermaßen gutem Beizergebnis zu behandeln. Das sich im Beizbad einstellende Redoxpotential liegt auch bei geringen Peroxodisulfatgehalten oberhalb 1100 mV (gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode) und sinkt ohne Peroxodisulfat auf Werte unter 400 mV ab. Die stabile Einstellung von Zwischenwerten des Redoxpotentials im Beizbad, die bei manchen Kupferwerkstoffen zur Verbesserung des Beizergebnisses beitragen würden, ist praktisch nicht möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein Kreislaufverfahren zur Beize von Kupfer und Kupferlegierungen zu finden, mit dem die oben genannten Nachteile des bisherigen Peroxodisulfat-Recycling-Beizverfahrens überwunden werden können und mit dem sich auch die Beize verschiedener Kupferlegierungen mit unterschiedlichen Anforderungen an das im Beizbad einzustellende Redoxpotential bei gleicher Grundzusammensetzung der verwendeten Beizlösung realisieren läßt.

Dieses Problem wurde durch das in den Patentansprüchen formulierte Recycling-Beizverfahren in der Weise gelöst, daß eine schwefelsaure Eisen-III-sulfat-Beizlösung mit oder ohne Peroxodisulfate zur Beize eingesetzt wird und die verbrauchte Beizlösung in einer oder in mehreren, durch Ionenaustauschermembranen oder poröse Diaphragmen

geteilten Regenerations-Elektrolysezellen regeneriert wird, indem kathodisch das eingelöste Kupfer abgeschieden und anodisch das Eisen-III-sulfat reoxidiert und gegebenenfalls Peroxodisulfat gebildet wird, wobei die so mit Oxidationsmittel angereicherte regenerierte Beizlösung dem Beizbad zur Aufoxidation und Einstellung eines vorgegebenen Redoxpotentials wieder zugeführt wird.

Dabei wird eine im Kreislauf geführte schwefelsaure Beiz-Grundlösung verwendet, die 0,1 bis 6 Mol/I Schwefelsäure, 0,1 bis 0,5 Mol/I Kupfersulfat und 0,1 bis 0,5 Mol/I Eisensulfate sowie zusätzlich bis zu 2 Mol/I Alkali- und/oder Ammoniumsulfat und/oder Sulfate anderer eingelöster Metalle, wie z. B. Nickel, Zink u. a. enthält. Dabei ist es zur Erreichung ausreichend hoher Stromausbeuten erforderlich, den Gesamtsulfatgehalt auf Werte möglichst oberhalb von 4 Mol/I einzustellen. Im Beizbad liegt das Eisensulfat teilweise oder vollständig als Eisen-III-sulfat vor. Im letzteren Falle kann zusätzlich auch ein Überschuß an Peroxodisulfat vorhanden sein. Durch Zudosierung von regenerierter, Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat enthaltender Beizlösung wird das Redoxpotential im Beizbad (gemessen gegen eine Ag/AgCI-Referenzelektrode), bestimmt durch das Verhältnis Eisen-III-sulfat zu Eisen-II-sulfat sowie erforderlichenfalls einem Überschuß von Peroxodisulfat auf Werte zwischen 300 mV (nur Eisen-III-sulfat), etwa 700 mV (nur Eisen-III-sulfat) und 1150 mV (Peroxodisulfatüberschuß), den Erfordernissen der zu beizenden Werkstoffzusammensetzung angepaßt, eingestellt.

Zur Regenerierung wird vorzugsweise eine Peroxodisulfat-Elektrolysezelle verwendet, der ständig ein Teilstrom des zu regenerierenden Beizbades zudosiert wird. Dabei durchläuft dieser Teilstrom zunächst die Kathodenräume zu Reduktion des restlichen Eisen-III-sulfats sowie zur Abscheidung von metallischem Kupfer und danach die Anodenräume zur Reoxidation des Eisen-III-sulfats und zur Anreicherung mit Peroxodisulfat. Dabei ist es vorteilhaft, daß das Kupfer in bekannter Weise als Kupferpulver abgeschieden wird und dieses über eine Trennvorrichtung, z. B. einem Trennzyklon ausgetragen und rückgewonnen wird. Je höher die Anreicherung mit Peroxodisulfat ist, um so geringer ist der über die Regenerationselektrolyse zu führender Teilstrom des verbrauchten Beizbades. Mit einem Liter regenerierter Beizlösung können im Beizbad mehrere Liter verbrauchter Beizlösung aufoxidiert und auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht werden.

Alternativ kann zur Regeneration auch eine durch Ionenaustauschermembranen oder poröse Diaphragmen geteilte Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle eingesetzt werden, z. B. eine Plattenzelle mit Edelstahlkathoden und Anoden aus platiniertem Titan. Kathodisch wird neben der Reduktion überschüssigen Eisen-III-sulfats das eingelöste Kupfer in kompakter Form abgeschieden und rückgewonnen, während anodisch Eisen-III-sulfat reoxidiert wird. Bei ausschließlicher Verwendung einer solchen Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle als Regenerations-Elektrolyse kann jedoch das Beizbad nur im Bereich eines Redoxpotentials von 300 bis 700 mV betrieben werden, da kein Peroxodisulfat als Oxidationsmittelpuffer gebildet werden kann.

Als besonders vorteilhafte Variante erwies sich die Kombination einer Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle mit einer Peroxodisulfat-Elektrolysezelle. Durch Rückführung von Kupferpulver aus den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle und dessen Auflösung in dem zur Regeneration ausgekreisten Teilstrom des erschöpften Beizbades kann zunächst der noch vorhandene Überschuß an Eisen-III-sulfat und gegebenenfalls von Peroxodisulfat abgebaut werden. Beim nachfolgenden Durchlauf der Kathodenräume der Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle wird die Hauptmenge des Kupfers in kompakter Form abgeschieden und rückgewonnen. Dies erfolgt mit hoher

PCT/DE99/03474

Stromausbeute, da nach der Vorbehandlung mit Kupferpulver nur noch geringe Restmengen an Eisen-III-sulfat vorhanden sind, die an der Kathode reduziert werden und dadurch die Stromausbeute herabzusetzen in der Lage sind. Anschließend wird die vorentkupferte und vom Oxidationsmittel befreite Beizlösung den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle zugeführt. Das dort abgeschiedene und ausgetragene Kupferpulver wird zur Vorbehandlung der zu regenerierenden Beizlösung rückgeführt. Die bis auf einen Restgehalt von 0,2 bis 2 g/l von Kupfer befreite Beizlösung durchläuft nun nacheinander die Anodenräume der Metallrückgewinnungs- und der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle. In der Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle erfolgt die Oxidation der Eisen-II-ionen, in der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle die Anreicherung mit dem Peroxodisulfat-Oxidationspuffer. Danach wird die so regenerierte Beizlösung in das Beizbad zur Reoxidation des dort beim Beizprozeß gebildeten Eisen-II-sulfats eindosiert, wobei das vorgewählte Redoxpotential im Beizbad aufrechterhalten wird.

Es sind aber bei dieser Kombination auch andere hydrodynamische Schaltungen von Elektrodenräumen möglich und sinnvoll. So kann ein größerer Teilstrom des verbrauchten Beizbades direkt durch die Anodenräume der Metallrückgewinnungszelle zurück in das Beizbad gefördert werden. Es erfolgt dort eine Anreicherung mit Eisen-Ill-sulfat. Ein kleinerer Teilstrom wird zur Entkupferung nacheinander durch die Kathodenräume der Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle und der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle geleitet, danach in den Anodenräumen der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle mit dem Oxidationspuffer Peroxodisulfat angereichert und damit das Beizbad auf das erforderliche Redoxpotential eingestellt. Bei dieser Verfahrensweise ist es auch möglich, die mit 0,1 bis 1 Mol/I Peroxodisulfat angereicherte Beizlösung zu speichern und damit kurzfristig das Redoxpotential im Beizbad von einem niedrigeren Niveau auf ein höheres Niveau anzuheben. Dies kann z. B. dann erforderlich sein, wenn zunächst Werkstoffe gebeizt werden, die im Redoxpotentialbereich von 500 bis 700 mV (Eisen-III-/Eisen-II-Bereich) gute Ergebnisse liefern und dann in ein Redoxpotentialbereich oberhalb 1100 mV übergegangen werden soll, um dort spezielle Werkstoffe mit einem Peroxodisulfat-Überschuß zu beizen.

Es hat sich gezeigt, daß Tellur und/oder Schwefel als Legierungsbestandteil enthaltende Kupferwerkstoffe die Einstellung eines Redoxpotentialbereiches zwischen 300 und 500 mV, also in der Grundlösung ohne Oxidationsmittelüberschuß, besonders günstige Ergebnisse liefert und Abscheidungen von Tellur und/oder Schwefel auf der gebeizten Oberfläche vermieden werden können. Dagegen lassen sich bei Kupferlegierungen mit den Legierungsbestandteilen Zink, Zinn, und/oder geringen Mengen an Nickel, Cobalt, Eisen, Beryllium, Blei, Phosphor, Zirkonium, Silber u. a., jedoch ohne Tellur und Schwefel, bevorzugt im Redoxpotentialbereich zwischen 500 und 700 mV, also im Eisen-II-Eisen-III-Bereich, gute Beizergebnisse erreichen. Insbesondere bei Kupferlegierungen mit hohen Nickelgehalten oberhalb 20 % empfiehlt es sich aber, ein höheres Redoxpotential zwischen 700 mV (kein Eisen-II-sulfat mehr vorhanden) und 1150 mV (Überschuß von Peroxodisulfat) im Beizbad einzustellen, um bei ausreichend hohen Beizgeschwindigkeiten eine gute Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen (sämtliche Redoxpotentialangaben gemessen gegen eine Ag/AgCI-Referenzelektrode).

Die sich aus der Anwendung der Erfindung ergebenden Vorteile können wie folgt zusammengefaßt werden:

- die Kreislaufschließung ermöglicht die wirtschaftliche Verwendung so kostenintensiver Beizchemikalien wie Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat

- durch die mögliche Kombination von Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat können besonders gute Beizergebnisse erreicht werden
- gegenüber dem bekannten Peroxodisulfat-Recycling-Verfahren ohne Zusatz von Eisensulfat werden zur Erzielung gleicher Beizergebnisse geringere Peroxodisulfatgehalte erforderlich, wodurch niedrigere Zersetzungsverluste und damit bessere Ausbeuten erreicht werden
- die Anwendungsbreite wird erhöht, da mit der gleichen Regeneriertechnologie im Beizbad sehr unterschiedliche Redoxpotentiale, zugeschnitten auf die unterschiedlichen Erfordernisse der zu beizenden Werkstoffzusammensetzungen, eingestellt werden können
- es ist möglich, Werkstoffe mit sehr unterschiedlichen Anforderungen an die Beizbedingungen ohne Austausch der Beizlösung, lediglich durch die Variation der Dosiermengen und/oder der hydrodynamischen Schaltung der verschiedenen Komponenten der Regenerationsanlage optimal zu beizen.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1:

Eine Recycling-Beizanlage, aufgebaut entsprechend dem in Fig. 1 dargestellten vereinfachtem Verfahrensschema, diente der Simulation einer geschlossenen Kreislaufführung bei der Beize von Kupferwerkstoffen. Im Beizbad 1 erfolgt bei bevorzugten Temperaturen im Bereich von 30 bis 60°C die Beize von Kupferwerkstoffen. Mittels der Pumpe P1 wird die erschöpfte, inbesondere mit Kupfer angereicherte Beizlösung in den Zwischenbehälter 2 gefördert, um von dort mittels der Pumpe P2 in den aus der Metallrückgewinnungszelle 3, der Umlaufpumpe P3 und dem Zwischengefäß 4 bestehenden Elektrolytkreislauf eingespeist zu werden. Die Metallrückgewinnungszelle ist eine Plattenzelle mit Kathoden aus Kupfer oder Edelstahl und Anoden aus platiniertem Titan. Die Anoden sind in Taschen aus porösen Kunststoffmaterialien angeordnet, die eine Reoxidation des im Kathodenraum in zweiwertiger Form vorliegenden Eisens weitgehend verhindern und dadurch eine ausreichend hohe Stromausbeute der Kupferabscheidung gewährleisten. Auch daß der Kupfergehalt nur auf 4 bis 10 g/l abgereichert wird, dient der Absicherung einer hohen Stromausbeute bei einer relativ hohen Stromdichte.

Mittels der Dosierpumpe DP1 wird die so vorentkupferte Beizlösung in den Katholyt-kreislauf der Peroxodisulfat-Recycling-Zelle 6 eindosiert. Mittels der Umlaufpumpe P4 wird der Katholyt über die durch Kationenaustauschermembranen abgetrennten Kathodenräume und den Trennzyklon 5 im Kreislauf gefördert. An den Kathoden aus imprägniertem Graphit erfolgt unter den dafür erforderlichen, bekannten Konzentrations-, Strömungs und Stromdichtebedingungen die Abscheidung von Kupfer in Form von Kupferpulver. Dieses wird in den Zwischenbehälter 2 rückgeführt und in der erschöpften Beizlösung, die ja noch restliches Oxidationsmittel Eisen-III-sulfat enthält, wieder aufgelöst. Auf diese Weise wird das gesamte eingelöste Kupfer in der Metallrückgewinnungszelle in kompakter Form erhalten und außerdem steigt die Stromausbeute der Kupferabscheidung an, da weniger restliches Oxidationsmittel kathodisch reduziert werden muß.

Eine dem in den Katholytkreislauf eindosierten Volumenstrom entsprechende Katholytmenge tritt in den Anodenraum über. Hier erfolgt die Oxidation der Eisen-II-lonen zu Eisen-III-ionen und bei Einhaltung der dafür erforderlichen bekannten Elektrolysebedingungen an Anoden aus glattem Platin die Ausbildung eines Peroxodisulfat-Überschusses als Oxidationsmittelpuffer. Die so regenerierte Beizlösung gelangt über den Gasabscheider 7 in die Vorlage 8, aus der mittels der Dosierpumpe DP2 eine solche Menge in das Beizbad eingespeist wird, daß dort das erforderliche Redoxpotential in vorgegebenen Grenzen eingehalten wird. Die Versuchsanlage, die für die folgenden Anwendungsbeispiele verwendet wurde, bestand aus einer Metallrückgewinnungszelle für 300 A und einer bipolaren Peroxodisulfat-Recyclingzelle für 2 x 300 A.

Beispiel 2:

In der gleichen Technikumsanlage wie im Beispiel 1 wurden im Beizbad Kupferhalbzeuge bei ca. 50 °C gebeizt, wobei im stationären Zustand stündlich durchschnittlich 225 g Kupfer eingelöst wurden. Gebeizt wurde bei einem Redoxpotential um 1100 mV (gegen Ag/AgCl-Referenzelektrode) in einem Bereich, in dem sämtliches Eisen als Eisen-III-sulfat vorliegt und sich ein geringer Peroxodisulfatüberschuß, gerechnet als Natriumperoxodisulfat von 12 g/I einstellt. Die aus dem Beizbad austretende und der Regenerierung zugeführte erschöpfte Beizlösung hatte folgende Zusammensetzung:

300 g/l	Schwefelsäure (SS)
80 g/l	Natriumsulfat (NaS)
12 g/l	Natriumperoxodisulfat (NaPS)
10 g/l	Fe ³⁺
15 g/l	Cu²+
10 g/l	Ni ²⁺

In 150 I dieser Beizlösung wurden ca. 900 g Kupferpulver aufgelöst, wodurch das überschüssige NaPS vollständig und das Eisen-III-sulfat bis auf einen Restgehalt von 5 g/l (als Fe³⁺) teilweise reduziert wurde. Der Kupfergehalt erhöhte sich auf 21 g/l. In der Metallrückgewinnungszelle wurde danach diese Lösung mit 300 A über 8 h elektrolysiert. Es schieden sich 2.250 g Kupfer ab, der Kupfergehalt in der Lösung wurde von 21 auf ca. 7 g/l abgereichert. Das entsprach einer Stromausbeute der Kupferabscheidung von ca. 79 %, die Zellspannung lag bei 4,5 V. Die so vorentkupferte Lösung war wie folgt zusammengesetzt:

318 g/l	SS
85 g/l	NaS
10 g/l	Fe ²⁺
7 g/l	Cu ²⁺
10 g/l	Ni ²⁺

Diese Lösung wurde mit einer Dosiergeschwindigkeit von ca. 15 I/h in den Katholytkreislauf der Peroxodisulfat-Recycling-Zelle mit Überlauf in die Anodenräume eingespeist. Es erfolgte eine kathodische Abscheidung des Restkupfers in Form von Kupferpulver sowie eine anodische Reoxidation der Fe³⁺-lonen und eine Anreicherung mit Peroxodisulfat. Die regenerierte, dem Beizbad zuzudosierende Beizlösung war wie folgt zusammengesetzt:

PCT/DE99/03474

280 g/l	SS
33 g/l	NaS
87 g/l	NaPS
10 g/l	Fe ³⁺
ca. 1 g/l	Cu ²⁺
10 a/l	Ni ²⁺

Das entsprach einer Stromausbeute von 61 %, bezogen auf die Summe der gebildeten Oxidationsmittel Peroxodisulfat und Eisen-III-sulfat. Die so erhaltenen 150 I der regenerierten Beizlösung wurden wieder dem Beizbad zugeführt. Damit können wieder insgesamt ca. 2.250 g Kupfer eingelöst werden, der Prozeßkreislauf ist geschlossen.

Beispiel 3:

In der gleichen Technikumsanlage wie in den Beispielen 1 und 2 und mit der gleichen Beizlösung aus Beispiel 2 wurde im Beizbad ein Redoxpotential von ca. 700 mV eingestellt, indem der Peroxodisulfatüberschuß abgebaut und somit im Redoxbereich des Fe³⁺/Fe²⁺-Systems gebeizt werden konnte. Die aus dem Beizbad austretende und der Regenerierung zugeführte erschöpfte Beizlösung war wie folgt zusammengesetzt:

300 g/l SS 80 g/l NaS 7,5 g/l Fe³⁺ 2,5 g/l Fe²⁺ 20 g/l Cu²⁺ 10 g/l Ni²⁺

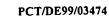
In 170 I dieser Lösung wurden zur Reduzierung der Hauptmenge des Eisen-III-sulfatüberschusses ca. 500 g Kupferpulver aufgelöst, wodurch der Kupfergehalt auf 23 g/l erhöht und der Fe³⁺-Gehalt auf etwa 2-3 g/l reduziert wurde.

In der Metallrückgewinnungszelle wurde diese Lösung 11 h mit 300 A elektrolysiert. Dabei schieden sich 3.230 g Kupfer ab, einer Stromausbeute von 82,6 % entsprechend. Die so vorentkupferte Lösung hatte folgende Zusammensetzung:

320 g/l SS 86 g/l NaS 10 g/l Fe²⁺ 4 g/l Cu²⁺ 10 g/l Ni²⁺

Sie wurde mit einer Dosiergeschwindigkeit von 17 I/h dem Kathodenkreislauf der Peroxodisulfat-Recycling-Zelle zugeführt mit Überlauf in die Anodenräume. Im Kathodenkreislauf wurde das Kupfer bis unter 1 g/l abgereichert und in Form von Metallpulver abgetrennt. Beim Durchlaufen der Anodenräume wurden die Fe²⁺-Ionen oxidiert und das Peroxodisulfat regeneriert. Die so regenerierte Beizlösung war wie folgt zusammengesetzt:

290 g/l SS 45 g/l NaS 74 g/l NaPS 10 g/l Fe³⁺ 1 g/l Cu²⁺ 10 g/l Ni²⁺



Die Stromausbeute, bezogen auf die Summe der regenerierten Oxidationsmittel, lag wieder bei ca. 61 %.

Die so erhaltenen 170 I der regenerierten Beizlösung wurden wieder dem Beizbad in einer solchen Menge zudosiert, daß sich dort ein annähernd konstantes Redoxpotential im Bereich von 600 bis 700 mV einstellte. Damit sind wieder insgesamt ca. 3.230 g Kupfer einlösbar, der Prozeßkreislauf kann geschlossen werden. Dabei wird wie auch im Beispiel 2 sämtliches eingelöste Kupfer durch die Rückführung von Kupferpulver in kompakter und damit gut wiederverwendbarer Form rückgewonnen.

Beispiel 4:

In der gleichen Technikumsanlage wie in den Beispielen 1 bis 3 wurde zur Beize ohne Oxidationsmittel, geeignet z. B. für Tellur enthaltende Kupferwerkstoffe, bei Redoxpotentialen um 300 mV (gegen Ag/AgCl-Referenzelektrode) wie folgt verfahren: Die im Beispiel 3 nach Durchlaufen der Vorentkupferungszelle erhaltene vollständig reduzierte und an Kupfer abgereicherte Beizlösung wurde unter Ausschaltung der Peroxodisulfat-Recycling-Zelle direkt wieder dem Beizbad zugeführt und dort Kupfer eingelöst, bis sämtliches Eisen-III-sulfat im Beizbad in reduzierter Form vorlag. Nach Erreichen eines stationären Zustandes wurde im Beizbad ein Kupfergehalt von etwa 20 g/l eingestellt. Stündlich wurden dem Beizbad 22 I dieser Lösung entnommen und durch die an Kupfer abgereicherte regenerierte Lösung ersetzt. In der Metallrückgewinnungszelle wurden 176 I dieser Lösung mit einer Stromstärke von 300 A über 8 h elektrolysiert. Es erfolgte eine Abreicherung an Kupfer bis auf 6 g/l. Das entspricht im stationären Zustand einer stündlich eingelösten und rückgewonnenen Kupfermenge von 308 g (Stromausbeute 86,7 %).

Beispiel 5:

Die Figur 2 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema für die Regeneration einer Eisen-III-sulfat-Beizlösung ohne der Möglichkeit einer Bildung von Peroxodisulfat als Oxidationsmittel-Puffer. Die Regenerations-Elektrolysezelle besteht lediglich aus einer mittels Kationenaustauschermembranen geteilten Metallrückgewinnungszelle 2. Aus der Beizwanne 1 wird eine an Eisen-III-sulfat abgereicherte und mit Kupfersulfat angereicherte, erschöpfte Beizlösung mittels der Dosierpumpen DP1 für Anolyt und DP2 für Katholyt der Metallrückgewinnungszelle zudosiert. Dabei durchläuft der Katholyt die Kathodenräume 3 und wird an den Kathoden 4 aus Edelstahl reduziert, wobei das restliche Eisen-III-sulfat zum Eisen-II-sulfat umgewandelt und das eingelöste Kupfer in kompakter Form abgeschieden wird. Der Katholytüberlauf wird zusammen mit dem durch die Dosierpumpe DP2 geförderten Teilstrom der erschöpften Beizlösung dem Anodenraum 5 zugeführt. Dieser wird durch eine beidseitig mit Kationenaustauschermembranen bespannte Tasche 7 ausgebildet. An der aus platiniertem Titan bestehenden Anode 6 erfolgt die Reoxidation des Eisen-III-sulfats. Dabei wird die Dosiermenge so gewählt, daß in der regenerierten Beizlösung noch ein Anteil an Eisen-II-sulfat vorliegt, um ausreichend hohe Stromausbeuten zu erhalten. Die Technikumszelle wurde mit einer Stromstärke von 100 A betrieben. Die kathodische Stromdichte lag bei 150 A/m².

Beispiel 6:

In der gleichen Technikumsanlage wie im Beispiel 5 wurde eine Ausgangs-Beizlösung eingesetzt, die ca. 3 molar an Schwefelsäure war und 0,25 Mol/I Eisen als Sulfat enthielt (ca. 14 g/l Eisen). Diese Lösung wurde durch anodische Oxidation mit Eisen-III-

sulfat angereichert und mit dieser in der Beizwanne Kupferwerkstoffe gebeizt. Nach einer Einlaufphase wurde ein stationärer Zustand erreicht, bei dem 9,5 l/h der erschöpften Beizlösung über den Kathodenraum in den Anodenraum und zusätzlich 20 l/h direkt in den Anodenraum eindosiert wurden. Aus dem Anodenraum traten ca. 29,5 l/h regenerierte Beizlösung aus. Im Beizbad stellte sich eine Konzentration an dreiwertigem Eisen von 0,075 Mol/l ein bei einer Kupferkonzentration von 0,25 Mol/l. Im vom Kathodenraum in den Anodenraum übertretenden Katholyten lag sämtliches Eisen in zweiwertiger Form vor und der Kupfergehalt war auf 0,1 Mol/l abgesunken. Der aus dem Anodenraum austretende und in das Beizbad rückgeführte regenerierte Anolyt hatte eine Kupferkonzentration von 0,2 Mol/l und eine Konzentration an Eisen-III-lonen von 0,15 Mol/l (8,4 g/l).

Im stationären Betriebszustand wurden 90,5 g/h Kupfer aufgelöst und in der Regenerations-Elektrolysezelle wieder rückgewonnen. Die Stromausbeute, bezogen auf die Kupferrückgewinnung, lag bei 76,4 %. Bei der erreichten Zellspannung von 4,2 V ergab sich ein spezifischer Elektroenergieverbrauch von 4,6 kWh/kg Kupfer. Bei Verwendung von reinen Kupferwerkstoffen wurde im Beizbad bei 50 °C eine Abtragsgeschwindigkeit von etwa 0,5 μm/min gemessen.

Beispiel 7:

Ein industrielles Beizbad enthielt ca. 20 m³ einer Beizlösung, die analog dem Beispiel 2 zusammengesetzt war. Das Redoxpotential wurde durch Zudosierung der regenerierten Beizlösung auf 1150 mV (gegen Ag/AgCl) eingestellt, geeignet für die Beize von Kupfer-Nickel-Legierungen. 5 durch vorangegangenes Warmwalzen stark verzunderte Bleche der Abmessung 7000 x 300 x 10 mm (Länge x Breite x Höhe) aus den Legierungen CuNi10Fe1Mn und CuNi30Mn1Fe wurden einzeln und hochkant in einem säurefesten Beizgestell positioniert und in die auf ca. 60 °C vorgeheizte Beizlösung getaucht. Zur Unterstützung des Beizvorganges wurde die Beizlösung durch starkes Einblasen von Luft in Bewegung versetzt. Nach ca. 30 min Beizzeit wurde das Beizgestell mit Hilfe eines Kranes aus der Beizlösung gehoben und die Bleche nach dem Abtropfen der Beizlösung zunächst zur Entfernung stellenweise noch lose anhaftender Oxide mittels einer Sprühbeize gereinigt und anschließend zunächst mit Kalt-, dann mit Heißwasser (ca. 90 °C) gespült. Danach trocknete die metallisch blank gebeizte Oberfläche ohne Bildung von Wasserflecken gleichmäßig ab. Die Bleche konnten aus dem Gestell genommen und weiterverarbeitet werden.

Beispiel 8:

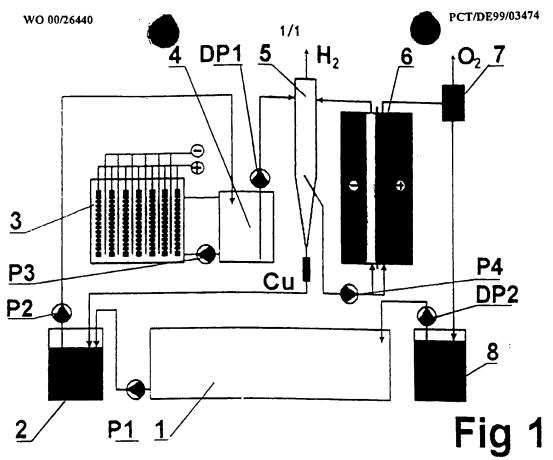
In dem gleichen industriellen Beizbad wie im Beispiel 7 wurden Halbzeuge aus Kupfer-Tellur-Phosphor-Legierungen gebeizt. Dazu wurde eine gemäß Beispiel 4 zusammengesetzte, nach Passieren der Vorentkupferungszelle reduzierte Beizlösung eingesetzt. Die Beize erfolgte bei einem in der Beizlösung eingestellten Redoxpotential von 300 mV bei 60 °C. Stranggepreßte Flachstangen der Abmessungen 9000 x 300 x10 mm (Länge x Breite x Höhe) wurden unter Verwendung von Abstandshaltern aus Kunststoff zu Bündeln von ca. 4000 kg zusammengestellt und mit Hilfe eines Kranes in die Beizlösung getaucht. Nach einer Beizzeit von ca. 15 min wurde das Bündel aus der Beizlösung genommen und nach dem Abtropfen mittels der Sprühbeize gereinigt und danach mit Kalt- und Heißwasser gespült. Nach der Heißwasserspüle trocknete die metallisch glänzende Oberfläche der Preßstangen ohne Bildung von Wasserflecken gleichmäßig ab. Die Preßstangen konnten vereinzelt und weiterverarbeitet werden.

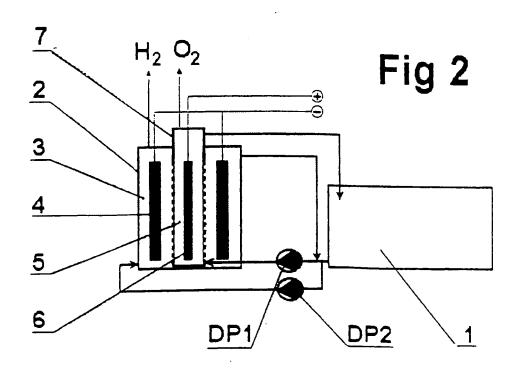
Patentansprüche

- 1. Recycling-Beizverfahren für Kupfer und Kupferlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß
 - eine schwefelsaure Eisen-III-sulfat-Lösung mit oder ohne Peroxodisulfate zur Beize eingesetzt wird,
 - die verbrauchte Beizlösung in einer oder in mehreren, durch lonenaustauschermembranen oder porösen Diaphragmen geteilten Regenerations-Elektrolysezellen regeneriert wird, indem kathodisch das eingelöste Kupfer abgeschieden und anodisch das Eisen-III-sulfat reoxidiert und gegebenenfalls Peroxodisulfat gebildet wird,
 - die so mit Oxidationsmittel angereicherte regenerierte Beizlösung dem Beizbad zur Aufoxidation und zur Einstellung eines vorgegebenen Redoxpotentials wieder zugeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine im Kreislauf geführte schwefelsaure Beiz-Grundlösung verwendet wird, die 0,1 bis 6 Mol/l
 Schwefelsäure, 0,1 bis 0,5 Mol/l Kupfersulfat und 0,1 bis 1 Mol/l Eisensulfate sowie
 zusätzlich 0 bis 2 Mol/l Alkali- oder Ammoniumsulfate und/oder Sulfate anderer
 eingelöster Metalle, wie z. B. Nickel, Zink u.a., enthält.
- 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß durch Zudosierung der regenerierten, Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat enthaltenden Beizlösung das Redoxpotential im Beizbad (gemessen gegen eine Silber/Silber-chlorid-Referenzelektrode) auf Werte zwischen 300 und 1150 mV, den Erfordernissen der zu beizenden Werkstoffzusammensetzung angepaßt, eingestellt wird.
- 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Regenerations-Elektrolysezelle eine durch Ionenaustauschermembranen geteilte Peroxodisulfat-Elektrolysezelle verwendet wird, der ein Teilstrom des zu regenerierenden Beizbades zudosiert wird und dieser zuerst die Kathodenräume zur Reduktion des restlichen Eisen-III-sulfats und zur Abscheidung von metallischem Kupfer und danach die Anodenräume zur Reoxidation des Eisen-III-sulfats und gegebenenfalls zur Anreicherung mit Peroxodisulfat durchläuft.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Peroxodisulfat-Elektrolysezelle mit einem Katholytkreislauf über eine Trennvorrichtung ausgestattet ist, in der das sich kathodisch in Pulverform abscheidende Kupfer abgetrennt wird.
- 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß als Regenerations-Elektrolysezelle eine durch Ionenaustauschermembranen oder Diaphragmen geteilte Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle eingesetzt wird, in der kathodisch neben der Reduktion überschüssigen Eisen-III-sulfats Kupfer in kompakter Form abgeschieden und rückgewonnen wird, während anodisch Eisen-II-sulfat zum Eisen-III-sulfat reoxidiert wird.
- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß zur Regenerierung sowohl eine Metallrückgewinnungs- als auch eine Peroxodisulfat-Elektrolysezelle eingesetzt wird und die zu regenerierende Beizlösung zunächst durch Zusatz von Kupferpulver vom Überschuß an Eisen-III-sulfat sowie gegebenenfalls an Peroxodisulfat befreit wird, dann in den Kathodenräumen der Metall-

rückgewinnungs-Elektrolysezelle die Hauptmenge des Kupfers in kompakter Form abgeschieden wird, danach in den Katholytkreislauf der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle eingespeist, dort Kupferpulver abgeschieden ausgetragen und zum Abbau des Eisen-III-sulfat-Überschusses rückgeführt wird, während der austretende Katholyt nacheinander die Anodenräumen der Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle und der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle zur Reoxidation von Eisen-III-sulfat und Peroxodisulfat durchläuft und zur Aufrechterhaltung des voreingestellten Redoxpotentials wieder in das Beizbad eindosiert wird.

- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß zur Regeneration des Beizbades ein größerer Teilstrom direkt über die Anodenräume der Metallrückgewinnungs-Elektrolysezelle und von dort zurück in das Beizbad gefördert wird, während ein kleinerer Teilstrom nacheinander durch die Kathodenräume der Metallrückgewinnungszelle und der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle sowie über die Anodenräume der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle zurück in das Beizbad gefördert wird.
- 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß der Peroxodisulfatgehalt der regenerierten Beizlösung in der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle auf Werte zwischen 0,1 und 1 Mol/I erhöht und diese Lösung zwischengelagert wird, um durch Eindosierung dieser Lösung in das Beizbad kurzfristig das Redoxpotential von einem niedrigeren Niveau auf ein vorgegebenes höheres Niveau anzuheben.
- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß für die Beize von Kupfer, Messing und Bronzen sowie von Kupferlegierungen mit geringen Zusätzen an Nickel, Kobalt, Eisen, Blei, Beryllium, Phosphor, Silizium und Zirkonium im Beizbad ein Redoxpotential zwischen 500 und 700 mV (gegen Ag/AgCl) eingestellt wird.
- 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß für die Beize von Kupfer-Nickel-Legierungen mit Nickelgehalten über 10 % im Beizbad ein Redoxpotential zwischen 700 und 1150 mV (gegen Ag/AgCl) eingestellt wird.
- 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß für die Beize von Kupferlegierungen mit den Legierungsbestandteilen Tellur und Schwefel im Beizbad ein Redoxpotential zwischen 300 und 500 mV (gegen Ag/AgCl) eingestellt wird.
- 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 und 12, gekennzeichnet dadurch, daß ein größerer Teilstrom der zu regenerierenden Lösung nur über die Kathodenräume der Metallrückgewinnungszelle und von dort direkt zurück in das Beizbad gefördert wird, während ein kleinerer Teilstrom nach Durchlaufen der Kathodenräume der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle nacheinander die Anodenräume der Metallrückgewinnungszelle und der Peroxodisulfat-Elektrolysezelle durchläuft, dort anodisch reoxidiert und mit Peroxodisulfat angereichert wird und zur kurzfristigen Anhebung des Redoxpotentials auf ein höheres Niveau zwischengelagert wird.
- 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß der im Kreislauf geführten Beizlösung bekannte Zusätze an Aktivatoren, Inhibitoren und/oder Komplexbildnern zudosiert werden.
- 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß der im Kreislauf geführten Beizlösung bekannte Zusätze an Aktivatoren, Inhibitoren und/oder Komplexbildnern zudosiert werden.





ERSATZBLATT (REGEL 26)